



特 許 願

⑨ 日本国特許庁

## 公開特許公報

昭和50年7月24日  
特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称 トリウムを含有しない光学ガラス
2. 発明者  
住所 神奈川県相模原市小山1の15の46  
氏名 中原宗雄 (ほか1名)
3. 特許出願人  
住所 神奈川県相模原市小山1丁目15番50号  
氏名 株式会社 小原光学硝子製造所  
(印) 代表者 秋田忠義
4. 代理人 千代田  
住所 東京都中央区西1丁目45番8号  
氏名 (2143) 井上士 飯塚誠厚 (印)
5. 添付書類の目録
 

(1) 明細書	1 通
(2) 図面	1 通
(3) 願書副本	1 通
(4) 委任状	1 通
(5) 審査請求書	1 通

方式  
密査 (H)

SU 090637

①特開昭 52-14607

④公開日 昭52.(1977) 2. 3

②特願昭 50-90637

②出願日 昭50.(1975) 7.24

審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号

7417 41

②日本分類

21 A22

⑤Int.Cl.<sup>2</sup>

C03C 3/08

C03C 3/30

## 明 細 書

## 1 発明の名称

トリウムを含有しない光学ガラス

## 2 特許請求の範囲

重量百分率で下記の組成よりなるトリウムを含有しない光学ガラス。

Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11 ~ 24 %
SiO <sub>2</sub>	5.5 ~ 12 %
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0 ~ 4.5 %
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0 ~ 4.0 %
ZrO <sub>2</sub>	0 ~ 1.0 %
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 ~ 2.0 %
但し、ZrO <sub>2</sub> + Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5 ~ 2.5 %
WO <sub>3</sub>	0 ~ 5 %
GeO <sub>2</sub>	0 ~ 5 %
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> および(または)YF <sub>3</sub>	0 ~ 5 %
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 ~ 5 %
HfO <sub>2</sub>	0 ~ 5 %
TiO <sub>2</sub>	0 ~ 2 %
SnO <sub>2</sub>	0 ~ 5 %

Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O の一成分又はこれらの合計0

~ 1 %, BaO, SrO, CaO, MgO, ZnO, PbO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaF<sub>2</sub>,  
SrF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, ZnP<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub> の一成分又はこれらの  
合計2%未満。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は従来高屈折低分散領域の光学ガラスを製造する際に、比較的多く使用されていた放射線物質であるThO<sub>2</sub>を全く含有せず、更にCdO, BeO等の有害物質も使用せず、しかもそれら有害な物質を使用している高屈折低分散性の既知の光学ガラスと同等の光学的性能を有する光学ガラスに関するものであつて、特にnd 178~183, vd 44~48の光学的性能を有し、本質的にBr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>および(または)Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系よりなることを特徴とするガラスである。

従来、高屈折低分散領域の光学ガラスでThO<sub>2</sub>を全く含まないものとしては、多量のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むもの、あるいは比較的多量のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むもの等いくつかの特許が出願公告されている。これらの特許の中で、例えばドイツ特許

1008,455, 日本特許公告公報 昭 36-2936, 昭 36-12768, 昭 36-13415, 昭 43-2106等に記載されているように多量の  $\text{La}_2\text{O}_3$  を含む組成のガラスは安定性を欠き、本発明の目的とする光学性能の光学ガラスを製造するのに適さない。更に、例えば英国特許 1183996, 日本公開特許公報 昭 48-23809, 昭 48-37410, 昭 48-61517, 昭 49-55705等に記載されているように  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  を含む組成のガラスも、やはり本発明の目的とする光学性能の範囲においては、失透に対する安定性を欠き、大量生産し得るほど安定なものといえない。

本発明はこのような高屈折低分散領域において、大量生産し得る安定性をもつ光学ガラスを見出した点に特徴を有するものである。即ち、ガラス形成酸化物として特定範囲の含有量の  $\text{B}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  を存在せしめ、これに比較的多量の  $\text{La}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  と、比較的少量の  $\text{ZrO}_2$  および(または)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  とを導入し、これらを全て必須成分として用いることにより、又従来のガラスに比べ  $\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{SiO}_2$  は  $\text{B}_2\text{O}_3$  と同様ガラス形成酸化物であり、本発明の組成系において、熔融時の粘性を増大させることによつて防失透剤として作用するが、更に失透析出温度自体を低下させる作用があるため防失透剤としての効果が顕著となることを見出されたものである。従つて、安定性に与える  $\text{SiO}_2$  含有量の影響は大きく、その量が 55% より少ないと急激に失透を析出する様になり、量産規模の製造には適さない。又  $\text{SiO}_2$  が 12% を越えると未溶解物が増大し均質なガラスを得ることができなくなる。従つて  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  は本発明においては  $\text{B}_2\text{O}_3$  11~24%,  $\text{SiO}_2$  55~12% の範囲でなくてはならない。

$\text{La}_2\text{O}_3$  は本発明の如き高屈折低分散領域のガラスには必要な成分であるが、その量が 45% より多いと失透傾向が著しく悪化し、安定なガラスとなり得ず、20% より少ないと本発明の目的とする光学恒数を得ることはできない。

$\text{Gd}_2\text{O}_3$  は  $\text{La}_2\text{O}_3$  と同様ガラスに高屈折低分散性を与えるため必要な成分であるが、その量が 40%

特開 昭 52-14607 (2)  
ヤアルカリ土類金属の酸化物等の成分を必須とすることなく、 $\text{ThO}_2$  を含まずしかも量産規模での製造が十分に可能な従来になく安定なガラスをつくることのできることを見出したものである。

本発明のガラスを重量百分率で示すと次の如くである。 $\text{B}_2\text{O}_3$  11~24%,  $\text{SiO}_2$  55~12%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  20~45%,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  10~40%,  $\text{ZrO}_2$  0~10%,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0~20%。但し  $\text{ZrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$  5~25%,  $\text{WO}_3$  0~5%,  $\text{GeO}_2$  0~5%,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  および(または)  $\text{YF}_3$  0~5%,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0~5%,  $\text{HfO}_2$  0~5%,  $\text{TiO}_2$  0~2%,  $\text{SnO}_2$  0~3%,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  の一成分又はこれらの合計 0~1%,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$  の一成分又はこれらの合計 2% 未満。

ここで  $\text{B}_2\text{O}_3$  は周知の如くガラス形成酸化物であるが、11% より少ないと失透傾向が著しく増大し、量産規模の製造に適さない。又、 $\text{B}_2\text{O}_3$  が 24% を越えると本発明の光学恒数を満足し得なくなる。

を越えると熔融中に急激に分相を生じるようになり、もはや均質なガラスを得ることができなくなり、10% より少ないと本発明の目的とする光学恒数を得ることはできない。

$\text{ZrO}_2$  は  $\text{La}_2\text{O}_3$  にくらべて屈折率を高め 10% までは安定なガラスを作るのに有効であるが、それを越えると失透傾向を著しく悪化させ、安定なガラスをつくることができなくなる。

$\text{Ta}_2\text{O}_5$  は  $\text{La}_2\text{O}_3$  とほぼ同じ屈折率をガラスに与え、20% までは安定なガラスを作るのに有効であるが、これを越えると熔融中に未溶解物を生じてもはや安定なガラスを得ることはできなくなる。又  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の合計量が 5% 未満、或は 25% を越えると、本発明の目的とする光学恒数および安定性が維持できなくなる。

以上の結果を総合してみると  $\text{B}_2\text{O}_3$  11~24%,  $\text{SiO}_2$  55~12% の領域において安定なガラスを得るための各成分の限界量はそれぞれ  $\text{La}_2\text{O}_3$  20~45%,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  10~40%,  $\text{ZrO}_2$  および(または)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  5~25% である。又次に述べる成分は本発明において必須成分で

特開 昭52-14807 (3)

はないが、それぞれ限界範囲内で使用すれば光学性能、安定性について有効な作用を及ぼす。即ち、 $WO_3$ は失透傾向を減少するのに有効であるが、5%を越えるとガラスに着色を与えるので好ましくない。

$GeO_2$ は従来  $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ と同様にガラス形成酸化物とみなされているが、本発明において5%までの導入は粘性の増大及び失透傾向の減少に有効である。

$Y_2O_3$ は  $La_2O_3$ と類似した性質を有する成分であり、本発明においては  $La_2O_3$ のかわりに5%までの導入は安定なガラスをつくるのに有効であるが、これを越えると失透傾向を著しく悪化させ安定なガラスをつくることができなくなる。

$Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Li_2O$ は溶融時の  $SiO_2$ を容易に溶解させる融剤としての作用のために、それぞれの一成分又はこれらの合計1%までの導入は有効であるがこれを越えると失透傾向が極端に増加するので好ましくない。

$HfO_2$ 、 $TiO_2$ はそれぞれ屈折率を高め、次に示す

限界範囲内で安定なガラスをつくるのに有効であるが、それを越えるとアツベ数 ( $n_d$ ) が小さくなって本発明の目的とする光学性能からはずれてしまうので、 $HfO_2$  0~5%、 $TiO_2$  0~2%の範囲が適当である。

$HfO_2$  5%および  $SnO_2$  3%までの導入は失透傾向を減少するのに有効である。

$BaO$ 、 $SrO$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $ZnO$ 、 $PbO$  および  $Al_2O_3$ は溶融時に  $SiO_2$ を容易に溶解させる作用があり、 $Al_2O_3$ はこれの他に前述の  $GeO_2$ による分相の防止剤としての作用がある。そして、これらの一成分又はこれらの合計量を2%未満導入することは有効であるが、それを越えると失透傾向が増加するので好ましくない。

更に  $BaO$ 、 $SrO$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $ZnO$ 、 $Al_2O_3$ 等の酸化物のかわりに  $BaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $CaF_2$ 、 $MgF_2$ 、 $ZnF_2$ 、 $AlF_3$ 等の弗化物の導入も前述の効果に対して有効であるが、これらの一成分又はこれらの合計量が2%を越えると失透傾向あるいはガラスの均質度を悪化させるので好ましくない。

同様に  $Y_2O_3$ のかわりに、5%までの  $YF_3$ の導入も可能であるがこれを越えると弗素の揮発のために、もはや均質なガラスを得ることができなくなる。

表1に重量百分率(%)で示された本発明による実施例のガラス組成とその光学性能を示す。

表 1

例	$SiO_2$	$B_2O_3$	$La_2O_3$	$GeO_2$	$ZrO_2$	$Ta_2O_5$			$n_d$	$\nu_d$
1	55	20.6	29.7	3.12	65	55	$WO_3$ 10		1.8150	4.68
2	80	1.65	22.0	4.00	4.0	9.0	$Al_2O_3$ 05		1.8141	4.63
3	80	1.45	27.5	3.55		9.5	$Al_2O_3$ 10	$GeO_2$ 40	1.8049	4.64
4	80	1.80	29.5	3.25	7.0		$WO_3$ 35	$GeO_2$ 15	1.8031	4.67
5	80	1.60	38.0	1.90	5.0	10.0	$Y_2O_3$ 30	$GeO_2$ 10	1.8225	4.56
6	120	1.19	32.0	3.30	2.0	7.1	$Al_2O_3$ 10	$Li_2O$ 10	1.8075	4.71
7	55	2.55	2.65	2.95	5.0	9.5	$AlF_3$ 05		1.8240	4.65
8	75	1.80	2.90	3.20	6.5	6.0	$MgO$ 10		1.8123	4.67
9	55	2.10	3.55	2.00	5.0	11.0	$YF_3$ 40		1.8072	4.66
10	55	1.75	3.30	2.58	5.0	7.3	$GeO_2$ 40	$MgF_2$ 19	1.8093	4.64
11	80	1.70	2.85	3.10	6.5	7.1	$ZnF_2$ 10	$BaO$ 09	1.8168	4.67
12	55	2.00	2.40	2.55	5.2	19.8			1.8161	4.40
13	7.8	17.0	27.7	3.11	3.9	6.8	$HfO_2$ 30		1.8225	4.40
14	7.7	15.4	2.69	3.46	2.8	6.7	$WO_3$ 29	$HfO_2$ 30	1.8241	4.52
15	6.0	19.0	2.85	3.10	6.5	7.1	$ZnO$ 10	$CaO$ 09	1.8178	4.68
16	7.0	24.0	2.46	3.15	5.2	7.7			1.7952	4.79
17	5.5	23.6	4.34	1.00	7.1	8.5	$WO_3$ 05	$ZnO$ 14	1.7976	4.65
18	6.8	23.0	3.15	2.84	8.3		$TiO_2$ 20		1.7992	4.65
19	9.5	20.0	3.00	3.40	2.0	3.0	$PbO$ 15		1.7941	4.76
20	7.8	17.0	2.57	3.49	3.9	6.8	$SnO_2$ 20		1.8140	4.59
21	6.0	19.0	2.85	3.10	6.5	7.1	$ZnO$ 10	$SrO$ 09	1.8182	4.69
22	7.0	23.2	2.46	3.15	5.2	7.7	$K_2O$ 05	$Na_2O$ 03	1.7965	4.78
23	8.0	17.0	2.85	3.10	6.5	7.1	$ZnO$ 10	$BaF_2$ 09	1.8151	4.67
24	8.0	17.0	2.85	3.10	6.5	7.1	$ZnO$ 10	$SrF_2$ 09	1.8148	4.67
25	8.0	17.0	2.85	3.10	6.5	7.1	$ZnO$ 10	$CaF_2$ 09	1.8146	4.67

# BEST AVAILABLE COPY

本発明による光学ガラスは1500~1400℃で白金  
るつば等を使用して溶融し、十分に混合、泡切  
れを行なった後、温度降下して1100~1250℃まで  
攪拌を続けて脈理を除去し、金型に流し込んで、  
アニールし、無色均質で加工性の良好な光学ガラ  
スを製造することができる。

出願人 株式会社小原光学硝子製造所

代理人 飯 塚 誠 厚

△前記以外の発明者

特開昭52-14607(4)

住所 神奈川県相模原市小山673の1  
氏名 松 尾 靖 隆